



19 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

17 **Patentschrift**
10 **DE 100 22 161 C 1**

20 Int. Cl.⁷:
C 23 C 4/12
C 23 C 4/06

21 Aktenzeichen: 100 22 161.0-45
22 Anmeldetag: 9. 5. 2000
23 Offenlegungstag: -
24 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 3. 1. 2002

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

13 **Patentinhaber:**
Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.,
53175 Bonn, DE

14 **Vertreter:**
Patentanwälte Grimm & Staudt, 63075 Offenbach

17 **Erfinder:**
Henne, Rudolf, Dr.-Ing., 71034 Böblingen, DE;
Thaler, Heiko, Dipl.-Ing., 71566 Althütte, DE

50 **Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:**
DE 195 20 885 C2

25 **Verfahren zum Bilden einer Oberflächenschicht und deren Verwendung**

26 Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zum Bilden einer Oberflächenschicht mit einer dendritenähnlichen Struktur auf einem Trägermaterial, die aus pulver- oder partikelförmigen Ausgangsmaterialien aufgebaut ist, bei dem das Ausgangsmaterial thermisch auf dem Trägermaterial beschichtet wird und die einzelnen Partikel in einer Flamme auf eine solche Temperatur gebracht werden, daß sie oberflächlich angeschmolzen sind, so daß die Partikel der einzelnen Schichten auf dem Trägermaterial unter Aufrechterhaltung der Partikelform aneinander anschmelzen, und wobei während des Beschichtungsvorgangs eine Relativbewegung zwischen Trägermaterial und Flamme erzeugt wird mit einer Relativgeschwindigkeit oberhalb 30 mm/s, so daß sich dendritenähnliche Strukturen durch übereinander gestapelte Partikel aufbauen, wobei der Säulendurchmesser im wesentlichen dem Durchmesser der abgeschiedenen und aneinander geschmolzenen Partikel entspricht.

DE 100 22 161 C 1

DE 100 22 161 C 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bilden einer Oberflächenschicht.

[0002] Kommerziell verfügbare und bekannte, strukturierte Oberflächen sind meist aus Kupfer, Aluminium und Legierungen aus diesen Materialien aufgebaut. Sie lassen sich relativ leicht durch spanabhebende, umformende Verfahren oder durch Strangpressen bzw. durch Strangextrusion herstellen. Solche strukturierten Flächen können sehr vielfältig eingesetzt werden, beispielsweise als Kühlflächen, als Verdampfer- oder Verdunsteroberflächen, um nur einige Anwendungsbereiche zu nennen.

[0003] Von strukturierten Oberflächen für die vorstehend angegebenen Einsatzbereiche wird eine große, freie Oberfläche gefordert, um große Wärmemengen abgeben bzw. aufnehmen zu können.

[0004] Die DE 195 20 885 C2 beschreibt ein Verfahren zum thermischen Spritzen von Schichten aus Metallen und Metalllegierungen, wobei die Pulverteilchen beim Auftreffen auf das Substrat eine Temperatur aufweisen, die zwischen der Solidus- und der Liquidus-Temperatur des Metalls liegt.

[0005] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine dendritenähnliche Struktur auf einem Trägermaterial zu bilden, die sehr große Oberflächenbereiche aufgrund der Struktur aufweist, wobei die Strukturierungen im Mikrometerbereich liegen sollen. Unter Dendriten bzw. die dendritenähnlichen Struktur sind bäumchen- oder stabähnliche Strukturen zu verstehen, vergleichbar mit dendritischen Kristallisationsstrukturen.

[0006] Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zum Bilden einer Oberflächenschicht mit einer dendritenähnlichen Struktur, auf einem Trägermaterial, die aus pulver- oder partikelförmigen Ausgangsmaterialien aufgebaut ist, bei dem das Ausgangsmaterial thermisch auf dem Trägermaterial beschichtet wird und die einzelnen Partikel in einer Flamme, insbesondere einem Plasma, auf eine solche Temperatur gebracht werden, daß sie oberflächlich angeschmolzen sind, so daß die Partikel der einzelnen Schichten auf dem Trägermaterial unter Aufrechterhaltung der Partikelform aneinander anschmelzen, und wobei während des Beschichtungsvorgangs eine Relativbewegung zwischen Trägermaterial und Flamme/Plasma erzeugt wird mit einer Relativgeschwindigkeit oberhalb 30 mm/sec, so daß sich dendritenähnliche Strukturen durch übereinander gestapelte Partikel aufbauen, wobei der Dendritendurchmesser im wesentlichen dem Durchmesser der abgeschiedenen und aneinander angeschmolzenen Partikeln entspricht.

[0007] Mit diesem Verfahren wird die Möglichkeit eines Aufbaus einer dendritenähnlichen Struktur mit einem thermischen Beschichtungsverfahren angegeben, wobei zum Beschichten Pulverpartikel über die Flamme/das Plasma auf ein Substrat aufgebracht werden. Wesentlich ist hierbei, daß zwischen Trägermaterial und Flamme eine Relativgeschwindigkeit oberhalb von 30 mm/sec eingehalten wird, da gerade diese Relativgeschwindigkeit zu der dendriten- oder säulenähnlichen Struktur führt. Hierbei stapeln sich einzelne Partikel übereinander, während zwischen diesen Dendritenstrukturen aus Partikeln Zwischenräume verbleiben, die annähernd bis zu der Substratoberfläche reichen. Eine bevorzugte Relativgeschwindigkeit zwischen Substrat und Beschichtungsf Flamme sollte oberhalb von 40 mm/s, noch bevorzugter oberhalb von 60 mm/s, eingestellt werden. Sehr gute Ergebnisse wurden auch bei 100 mm/s und darüber erzielt. Bei diesen hohen Relativgeschwindigkeiten wird erreicht, daß Partikel, die unmittelbar auf dem Substrat unter Beibehaltung ihrer wesentlichen Partikelform – sozusagen in der ersten Lage – abgeschieden wurden, als keine bzw. als

bevorzugte Anlagerungsstellen für weitere, nachfolgende, oberflächlich angeschmolzene Partikel dienen.

[0008] Durch verschiedene Verfahrensparameter kann der Aufbau der angedeuteten, dendritischen Struktur stark beeinflusst werden. Ein solcher Parameter ist der Abstand zwischen Flamme und Trägermaterial, der im Bereich von 250 mm bis 450 mm, vorzugsweise im Bereich von 270 mm bis 320 mm, liegen sollte. Bei zu großen Abständen tritt eine zu frühe oberflächliche Erstarrung auf, die den Zusammenhalt der Partikel schwächt.

[0009] Mit einem solchen thermischen Beschichtungsverfahren können Pulverpartikel aus Metallen oder deren Legierungen auf ein Substrat, zum Erzeugen der dendritischen Struktur, aufgespritzt werden.

[0010] Dendritische Strukturen können zum Beispiel aus Metallen und Metalllegierungen, wie Nickel oder Nickel-Basislegierungen, aus Chrom oder Chromlegierungen, aufgespritzt werden.

[0011] Als Ausgangspulver sollte bevorzugt solches eingesetzt werden, dessen Partikelgröße im Bereich von 5 µm bis 800 µm liegt, wobei ein Bereich zwischen 100 µm und 250 µm als besonders bevorzugter Bereich herauszustellen ist. Untersuchungen haben weiterhin gezeigt, daß eine Pulverfraktion eingesetzt werden sollte, die Partikel in einem Durchmesserbereich zwischen einem minimalen Partikeldurchmesser d_{\min} und einem maximalen Partikeldurchmesser d_{\max} umfaßt, die folgender Vorschrift genügt:

$$\frac{\Delta d}{d_{\max}} < 0,25$$

wobei d_{\max} den Pulverpartikeldurchmesser angibt, der in der gewählten Pulverfraktion den größten Anteil bildet, und wobei Δd die Schwanekungsbreite der Partikeldurchmesser um diesen Partikeldurchmesser darstellt.

[0012] Für d_{\max} kann zur Vereinfachung auch der Vorschrift gefolgt werden:

$$d_{\max} = \frac{d_{\min} + d_{\max}}{2}$$

[0013] Um zu einer dendritenähnlichen Struktur zu gelangen, sollte der Grad des Anschmelzens m der Oberflächenschicht der Partikel der Vorschrift

$$m = \frac{d - d_s}{d}$$

folgen, wobei d den Partikeldurchmesser bezeichnet und wobei d_s den Durchmesser des verbleibenden festen Kerns bezeichnet, wobei für m gilt

$$5\% < m \leq 30\%.$$

[0014] Um die Bildung einer Dendritenstruktur zu fördern, sollten Partikel in dem Fraktionsbereich

$$0,75 \leq \frac{d_{\min}}{d_{\max}} < 1$$

eingesetzt werden.

[0015] Ein weiterer Parameter, um die sich aufbauende Struktur zu beeinflussen, ist die eingesetzte Pulverfraktion, die im Bereich von 125 µm bis 160 µm Partikeldurchmesser liegen sollte. Diese Partikeldurchmesser werden oberflächlich angeschmolzen, so daß sie beim Auftreffen auf das Sub-

strat bzw. auf die bereits aufgebauete Dendritenstruktur ausreichend aneinander anschmelzen, um eine stabile Verbindung über die oberflächliche, schmelzfähige Phase einzugehen.

[0016] Bevorzugte Pulverdurchsatzmengen liegen im Bereich von 4 bis 30 g/min, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 20 g/min. Pulverdurchsatzmengen in diesen Bereichen können gerade zu Beginn des Schichtaufbaus ein geeigneter Abstand der sich abscheidenden Partikel auf dem Substrat erreicht werden, woraus sich später der Abstand der sich aufbauenden Dendriten bzw. Dendritenstruktur ergibt.

[0017] Unter Beachtung der gewählten Relativgeschwindigkeit zwischen Substrat und Flamme/Plasma sollte die Durchsatzmenge im Bereich von 10 bis 50 g/min liegen. Durch geeignete Wahl und Einstellung der Pulverdurchsatzmenge und der Relativgeschwindigkeit sowie dem Abstand zwischen Plasmaflamme und Trägermaterial können Dendritabstände erhalten werden, die im Mittel etwa 50% bis 75% des mittleren Partikeldurchmessers entsprechen.

[0018] Besonders bevorzugt wird mit einem Vakuumplasmastrahlverfahren gearbeitet, da über den Druck in der Beschichtungskammer Einfluß auf die Bildung der dendritenähnlichen Struktur genommen werden kann. Bevorzugte Drücke in der Beschichtungskammer sollten auf $p < 500 \text{ mbar}$ ($5 \cdot 10^2 \text{ Pa}$) eingeschränkt werden. Noch bevorzugter sollte der Druck im Bereich von $100 \text{ mbar} < p < 200 \text{ mbar}$ ($1 \cdot 10^2 \text{ Pa} < p < 2 \cdot 10^2 \text{ Pa}$) liegen.

[0019] Die nach dem angegebenen Verfahren hergestellten dendritischen Strukturen sind insbesondere als Oberflächenschicht für die Beschichtung von Wärmetauschern, für die Beschichtung von Zwei-Phasen-Wärmetauschern, für die Oberflächenbeschichtung von Verdunstern, von Verdampfern, außerdem für die Oberflächenbeschichtung von Apparaten, die einen kombinierten Stoff- und Wärmetausch vornehmen, sowie für die Oberflächenbeschichtung von Zwei-Phasen-Kondensatoren geeignet.

[0020] In der beigefügten Zeichnung zeigt

[0021] Fig. 1 ein Schlibbild einer nach dem Verfahren hergestellten dendritenähnlichen Struktur in einer 40-fachen Vergrößerung und

[0022] Fig. 2 eine graphische Darstellung der Partikeldurchmesser- und Pulververteilung der zum Plasmaspritzen eingesetzten Pulverfraktionen.

[0023] In der beigefügten Fig. 1 sind die dendritischen Strukturen zu erkennen; es ist allerdings darauf hinzuweisen, daß in dem gezeigten zweidimensionalen Schlibbild die jeweiligen dreidimensionalen Dendriten nicht in ihrer gesamten Struktur zu erkennen sind. Es ist allerdings ersichtlich, daß die jeweiligen Dendriten in etwa dem Durchmesser der Pulverpartikel entsprechen. Die dendritenähnliche bzw. säulenähnliche Struktur, wie sie in dem Schlibbild zu sehen ist, ist aus einer hochwarmfesten Nickel-Basis-Legierung hergestellt. Im Falle dieser Legierung beträgt die Dichte etwa 8 g/cm^3 . Die Pulverfraktion, die eingesetzt wurde, lag bei einem Partikeldurchmesser von 125–160 µm mit Pulverdurchsatzmengen beim Vakuum-Hochfrequenzplasmaspritzen, das in diesem Fall eingesetzt wurde, von 10–20 g/min. Die Frequenz des verwendeten Generators der Plasmaabschichtungsanlage betrug 500 kHz. Der dabei eingesetzte Plasmaabrenner besaß einen Innendurchmesser von 50 mm und wurde mit einer elektrischen Leistung unter 10 kW gefahren. Weiterhin wurden reduzierende Gase in der Beschichtungskammer (in vorliegendem Fall H_2) zugegeben. Diese reduzierenden Gase reduzieren den Restsauerstoff, was eine Verminderung der Oxidhautbildung und dadurch eine noch kontrolliertere Schichtung der übereinander gestapelten Pulverpartikel zum Erzeugen der dendritenähnlichen Struktur zur Folge hat. Für die in der Figur gezeigten

Struktur wurden Bahn- bzw. Translationsgeschwindigkeiten zwischen Substrat und Flamme von 100 mm/s eingestellt. Der Abstand zwischen Substrat und Flamme betrug 320 mm.

[0024] Sofern Abstände zwischen Flamme/Plasma und Substrat angegeben sind, beziehen sich diese auf das Ende des jeweiligen Brenners.

[0025] Wie bereits eingangs erwähnt, können solche dendritischen Strukturen, insbesondere dann, wenn Vakuum-Hochfrequenzplasmaabschichtungsanlagen eingesetzt werden, sowohl aus Metallpulvern, als auch aus Keramikpulvern, aber auch aus Kunststoffpulvern, aufgebaut werden.

[0026] Wie eingangs erläutert ist, sollte das Ausgangspulver der Vorschrift

$$\frac{\Delta d}{d_{\text{max}}} < 0,35$$

genügen; die Zusammenhänge zwischen d_{max} , Δd_{max} (minimaler Partikeldurchmesser d) und d_{max} (maximaler Partikeldurchmesser d) sind in Fig. 2 dargestellt, und zwar in Abhängigkeit des prozentualen Anteils der jeweiligen Pulverpartikeldurchmesser, die in einem Ausgangspulver vorhanden sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bilden einer Oberflächenschicht mit einer dendritenähnlichen Struktur auf einem Trägermaterial, die aus pulver- oder partikelförmigen Ausgangsmaterialien aufgebaut ist, bei dem das Ausgangsmaterial thermisch auf dem Trägermaterial beschichtet wird und die einzelnen Partikel in einer Flamme auf eine solche Temperatur gebracht werden, daß sie oberflächlich angeschmolzen sind, so daß die Partikel der einzelnen Schichten auf dem Trägermaterial unter Aufrechterhaltung der Partikelform aneinander anschmelzen, und wobei während des Beschichtungsvorgangs eine Relativbewegung zwischen Trägermaterial und Flamme erzeugt wird mit einer Relativgeschwindigkeit oberhalb 30 mm/s, so daß sich dendritenähnliche Strukturen durch übereinander gestapelte Partikel aufbauen, wobei der Säulendurchmesser im wesentlichen dem Durchmesser der abgeschiedenen und aneinandergeschmolzenen Partikeln entspricht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Relativgeschwindigkeit auf oberhalb von 40 mm/s, bevorzugt über 60 mm/s, eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Abstand zwischen Flamme und Trägermaterial 250 mm bis 450 mm, vorzugsweise 270 mm bis 320 mm, beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverpartikel aus Metallen oder deren Legierungen gebildet sind.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverpartikel aus Nickel oder einer Nickel-Basis-Legierung gebildet sind.
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverpartikel aus Chrom oder einer Chromlegierung gebildet sind.
7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Pulverfraktion im Bereich von 5 µm bis 800 µm, bevorzugt 100 µm bis 250 µm, Partikeldurchmesser liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,

net, daß eine Pulverfraktion eingesetzt wird, die Partikel in einem Durchmesserbereich zwischen einem minimalen Partikeldurchmesser d_{\min} und einem maximalen Partikeldurchmesser d_{\max} umfaßt, die folgender Vorschrift genügt:

$$\frac{\Delta d}{d_a^{\max}} < 0,25$$

wobei d_a^{\max} den Pulverpartikeldurchmesser angibt, der in der genannten Pulverfraktion den größten Anteil bildet, und wobei Δd die Schwankungsbreite der Partikeldurchmesser um diesen Partikeldurchmesser darstellt.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß

$$d_a^{\max} = \frac{d_{\min} + d_{\max}}{2}$$

gilt.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung der Dendritenstruktur die Oberflächenschicht der Partikel angeschmolzen wird, wobei der Grad des Anschmelzens in folgender Vorschrift genügt:

$$m = \frac{d - d_a^*}{d}$$

wobei d : Partikeldurchmesser
 d_a^* : verbleibender fester Kern

mit $5\% < m \leq 30\%$.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzeugung der Dendritenstruktur Partikel in dem Fraktionsbereich

$$0,75 \leq \frac{d_{\min}}{d_{\max}} < 1$$

eingesetzt sind.

12. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverdurchsatzmenge im Bereich von 10 bis 50 g/min liegt.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pulverdurchsatzmenge und Relativgeschwindigkeit sowie der Abstand zwischen Plasmaflamme und Trägermaterial derart eingestellt werden, daß der Dendritenabstand im Mittel etwa 50% bis 75% des mittleren Partikeldurchmessers entspricht.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als thermisches Spritzverfahren ein Vakuumplasmaspritzverfahren eingesetzt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein Druck in der Beschichtungskammer auf $p < 500$ mbar ($5 \cdot 10^4$ Pa) eingestellt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Bereich von 100 mbar $< p < 200$ mbar ($1 \cdot 10^4$ Pa $< p < 2 \cdot 10^4$ Pa) eingestellt wird.

17. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 16 hergestellten Oberflächenschicht für die Oberflächenbeschichtung von Wärmetauschern.

18. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 16 hergestellten Oberflächenschicht für die Oberflächenbeschichtung von Zwei-Phasen-Wärmetauschern.

19. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 16 hergestellten Oberflächenschicht für die Oberflächenbeschichtung von Verdunstern.

20. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 16 hergestellten Oberflächenschicht für die Oberflächenbeschichtung von Verdampfern.

21. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 16 hergestellten Oberflächenschicht für die Oberflächenbeschichtung von Apparaten, die einen kombinierten Stoff- und Wärmeaustausch vornehmen.

22. Verwendung der nach einem der Ansprüche 1 bis 16 hergestellten Oberflächenschicht für die Oberflächenbeschichtung von Zwei-Phasen-Kondensatoren.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Dendritische
Struktur

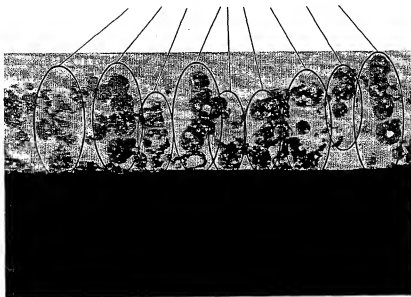


FIG. 1

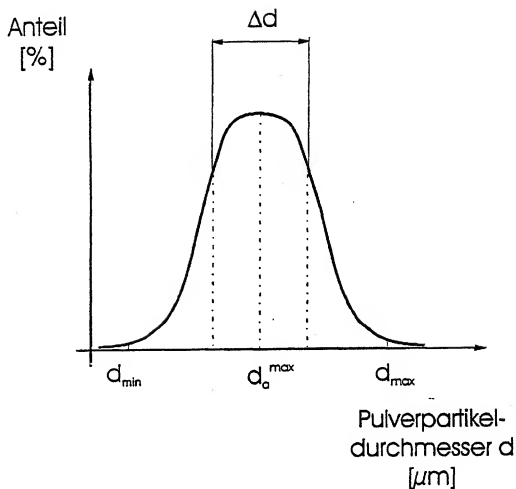


FIG. 2